Zur Geschichte der Eichenrindegerbsäuren.

Von **C. Etti.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

Beinahe gleichzeitig mit dem in dieser Zeitschrift 1880, Seite 262, erschienenen Berichte über das Ergebniss einer von mir ausgeführten Untersuchung der Eichenrindegerbsäure veröffentlichte C. Böttinger in Liebig's Annalen der Chemie 102, 1, seine Versuche über Phlobaphen, Eichenroth etc. und ein Jahr später kam in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 20, 208, von Julius Löwe eine Arbeit „Über die Gerbsäure der Eichenrinde".

In diesen drei Untersuchungen findet man betreffs der Zusammensetzung der genannten Gerbsäure gar keine Conformität und nur in einigen Punkten decken sich die angeführten Resultate, worüber ich zunächst referiren will.

Nach meinen Versuchen existirt der Gerbstoff in der Eichenrinde in zweierlei Form, als Gerbsäure, die isolirt eine röthlich weisse Farbe besitzt und als ihr Anhydrid, auch Phlobaphen [1] genannt, dem isolirt eine braunrothe Farbe zukommt. J. Löwe fand dieses Ergebniss bestätigt. Den Praktikern ist dieses Verhältniss schon lange bekannt, nur nennen sie das Anhydrid einfach Farbstoff und perhorresciren Rinden, die diesen Farbstoff in grösserer Menge enthalten, da das Leder, mit derartiger Rinde bereitet, eine allzu rothe Farbe bekommt.

---

[1] C. Stähelin und J. Hofstetter, Ann. d. Ch. u. Ph. 51, 63, führten, als sie den Farbstoff der Rindeborke verschiedener Hölzer untersuchten, das Wort „Phlobaphen" ein. Sie leiteten es ab von φλοιός, Rinde, und βαφή, Farbe.

Die Frage, ob die Gerbsäure der Eichenrinde ein Glycosid sei, ist jetzt, als im negativen Sinne erledigt, zu betrachten, da es weder Löwe noch mir möglich war, in der mit Essigäther ausgezogenen Gerbsäure irgend eine zuckerartige Substanz aufzufinden. Auch C. Böttinger[1] berichtet in neuerer Zeit, dasselbe Resultat erhalten zu haben. Die Ursache, warum früher der Gerbstoff der Eichenrinde als Glycosid erklärt wurde, indem nach dem Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure Zucker in Syrupform gefunden wurde, liegt in der damaligen Darstellung des Gerbstoffes und in dem Vorkommen von Lävulin in der Eichenrinde. Dass sich der Gerbstoff in zweierlei Form in derselben vorfinde, wurde damals nicht berücksichtigt. Der Gerbstoff wurde aus einem weingeistigen oder wässerigen Auszuge der Rinde mit Bleiacetat[2] gefällt. Aus dem Bleiniederschlage wurde das Blei mit H_2S entfernt, das Filtrat, als eine Lösung von reiner Gerbsäure angesehen, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, der hiebei entstandene rothe Niederschlag als die von Zucker befreite Gerbsäure analysirt und aus dem Filtrate nach dem Entfernen der Schwefelsäure der Zucker in Syrupform erhalten. Nachdem ich[3] auf das Vorkommen des Lävulins in der Eichenrinde aufmerksam gemacht habe und die mit Essigäther dargestellte Gerbsäure zuckerfrei gefunden wurde, so kann der Grund, warum bei der Darstellung durch Fällen mit Blei neben dem Gerbstoff amorpher flüssiger Zucker zum Vorschein kam, blos darin zu suchen sein, dass dem Gerbstoffblei das in dem Rindenauszuge vorhandene Lävulin hartnäckig anhängt und desswegen nicht vollständig durch Auswaschen entzogen werden kann. Nach der Angabe von Dieck und Tollens[4] geht Lävulin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in Lävulose über. Zugleich konnte bei der Prüfung der Glycosidfrage der Umstand irrführen, dass die Gerbsäure beim Erhitzen mit den soeben genannten Säuren Wasser verliert.

---

[1] Berliner Berichte 14, 2390.

A. Grabowski, Ann. d. Ch. u. Ph. 45, 16. Johansen, Achiv d. Pharmacie 3) 9, 210.

[3] Berliner Berichte 14, 1826.

[4] Liebig's Ann. d. Ch. 198, 238.

Bis jetzt wurden die Gerbsäure und ihr Anhydrid nur im amorphen Zustande kennen gelernt und desswegen mit so verschiedenem Resultate untersucht, dass beinahe in jeder Berichterstattung der Vorwurf zu lesen ist, der andere Autor sei im Besitz von unreinen Substanzen gewesen, jedoch ohne daneben den Nachweis zu liefern, worin die Beimengungen bestehen.

Die Reinheit der Gerbsäure, wenn man sie aus einem weingeistigen Auszüge der Eichenrinde mit Essigäther ausschüttelt, kann hauptsächlich von zwei in der Rinde vorkommenden Substanzen beeinträchtigt werden, von einem braungrünen amorphen Terpenharze und dem Phlobaphen. Ersteres ist leicht zu erkennen, ebenso bequem und scharf zu trennen, indem es ausser in Essigäther in Äthyläther und Benzol sehr leicht löslich ist, während die Gerbsäure in Benzol gar nicht und in Äthyläther sehr schwer löslich ist. 100 Theile weingeistfreier Äther nehmen 0·035 Theile Gerbsäure auf. Das Anhydrid ist ebenfalls leicht zu erkennen, seine Trennung aber schon etwas weniger einfach. Während dasselbe durch Bleiacetat als braunrother Niederschlag niederfällt, fällt die Gerbsäure rein gelb und ist letzterer nur eine Spur von Anhydrid beigemengt, so hat der Bleiniederschlag einen deutlich erkennbaren Stich ins Röthliche.

Ich war früher der Meinung, dass in weingeistfreiem Essigäther oder in einem Gemisch von Essigäther und Äthyläther sich nur Gerbsäure löse und das Anhydrid absolut unlöslich sei. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch das letztere von den genannten Lösungsmitteln in kleinen Mengen aufgenommen wird. Zudem entdeckte ich im Verlauf meiner Untersuchung den misslichen Umstand, dass die Gerbsäure der Eichenrinde den Essigäther in höherer Temperatur, auch bei vermindertem Drucke, so energisch, wie verdünnte Schwefel- oder Salzsäure, in Essigsäure und Weingeist zu zerlegen vermag und der nach dem Abdampfen und Trocknen bei der Gerbsäure verbleibende Rest der hiedurch immer concentrirter werdenden Essigsäure einem Theile der Gerbsäure Wasser entzieht, wodurch Anhydrid entsteht. Aus diesem Grunde kann bei Anwendung von Essigäther unmöglich eine von Anhydrid freie Gerbsäure gewonnen werden. Desshalb war ich genöthigt, zum Ausschütteln der letzteren ein anderes

Lösungsmittel zu benützen, worüber ich im Nachfolgenden das Nähere mittheilen werde.

Um sich in kurzer Zeit von der Reinheit der Gerbsäure zu überzeugen, reicht, wie ich glaube, folgende qualitative Prüfung aus. Die Gerbsäure muss sich in der hinreichenden Menge weingeistfreien Essigäthers vollständig lösen, ihre Lösung in sehr verdünntem Weingeist muss mit Bleiessig einen rein gelben Niederschlag geben und die Gerbsäure darf an weingeistfreien Äthyläther oder Benzol keine fremdartigen Körper abgeben. Die isolirte reine Gerbsäure ist in Wasser sehr schwer löslich, 100 Theile Wasser lösen nur 0·6 Theile von ihr auf, dagegen ist sie in Weingeist von jeder Concentration sehr leicht löslich.

Das Phlobaphen ist in Wasser und Äther so gut wie unlöslich, dagegen in Weingeist von jeder Stärke leicht löslich. Das Phlobaphen, aus der Rinde bereitet, kann mit Terpenharz und Pektinsubstanzen verunreinigt sein. Ersteres wird erkannt und getrennt durch eine Behandlung mit Äther oder Benzol, von welchen Lösungsmitteln dasselbe aufgenommen wird; die Anwesenheit der Pektinsubstanzen lässt sich durch die Unlösbarkeit derselben in 90% Weingeist constatiren und auf diese Weise können sie auch entfernt werden. Die Gegenwart von Gerbsäure im Phlobaphen wird erkannt, wenn letzteres, nachdem durch Trocknen bei 110° die anhängende Feuchtigkeit entfernt ist, bei 130—140° wieder Wasser verliert.

Zur Besprechung der Zusammensetzung der Eichenrindegerbsäure halte ich für nothwendig, die dahin zielenden Angaben von J. Oser,[1] C. Böttinger,[2] J. Löwe[3] und mir[4] mit einander zu vergleichen und die Ursachen der Differenzen zu erörtern. Zu diesem Zwecke erfolgt zunächst eine Recapitulation meiner früheren Untersuchung. Die von mir damals analysirte Gerbsäure wurde durch Abdampfen ihrer Lösung in Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und lieferte Zahlen, die mit der aus

[1] Sitzungsb. d. k. W. Akad. d. W. Band 72, Juni 1875.

[2] Liebig's Ann. d. Ch. 102, 1.

[3] loc. c.

[4] loc. c.

der Formel $C_{17}H_{16}O_9$ berechneten sehr gut übereinstimmen. Bei 130—140° getrocknet gibt die Gerbsäure Wasser ab und nimmt eine braunrothe Farbe an. Die Analyse dieser Substanz gibt Zahlen, welche der Formel $C_{34}H_{30}O_{17}$ entsprechen, wodurch angezeigt wird, dass aus 2 Mol. Gerbsäure durch Verlust von 1 Mol. Wasser eine Anhydridverbindung entstanden ist. Das in der Eichenrinde vorkommende Phlobaphen hat dieselbe Zusammensetzung. 1 Mol. dieses ersten Anhydrids verliert beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wieder 1 Mol. Wasser, denn die analysirte und als zweites Anhydrid bezeichnete Substanz lieferte mit der Formel $C_{34}H_{28}O_{16}$ stimmende Zahlen. Durch Kochen der anhydridfreien Gerbsäure mit einer der gedachten Säuren bildet sich eine noch wasserärmere und daher drittes Anhydrid genannte Substanz, deren Analysen mit der Formel $C_{34}H_{26}O_{15}$ stimmende Zahlen gab. Demnach haben 2 Mol. Gerbsäure 3 Mol. Wasser verloren. Als bemerkenswerthe Eigenschaft dieser drei Anhydride ist ihre Löslichkeit in Weingeist und Ätzalkalien hervorzuheben. Die im Nachfolgenden angeführten Thatsachen sprechen ebenfalls dafür, dass der hier besprochenen Eichenrindegerbsäure als wirklicher Ausdruck ihrer Zusammensetzung die Formel $C_{17}H_{16}O_9$ zukommt.

J. Oser stellte Gerbsäure aus gerbsaurem Blei dar, das er durch fraktionirte Fällung von wässerigen Extracten der Eichenrinde mit Bleiacetat erhielt, wobei nur die zuletzt fallenden, mehr weiss gefärbten Portionen benützt wurden. Nach dem Kochen dieser Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure fand Oser eine von ihm Eichenroth genannte Substanz und in geringer Menge einen amorphen, gährungsfähigen Zucker. Das Eichenroth gab bei der Analyse dieselben Zahlen, welche mir die Analyse des unter den gleichen Bedingungen hergestellten dritten Anhydrids $C_{34}H_{26}O_{15}$ lieferte. Auf Grund dieses Versuches hält Oser die Eichenrindegerbsäure für eine chemische Verbindung von Eichenroth und Zucker, d. h. für ein Glycosid. Die amorphe Beschaffenheit jedoch, sowie die geringe Quantität des von Oser aufgefundenen Zuckers und die Zusammensetzung seiner aus gerbsaurem Blei gewonnenen Gerbsäure lassen eher vermuthen, dass letztere mit wenig Lävulin verunreinigt war und dieses beim Kochen mit Schwefelsäure Lävulose lieferte.

	Berechnet für Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$	Gefunden von Oser die bei 100° zwei Tage lang getrocknete Gerbsäure		Berechnet für Lävulin $C_6H_{10}O_5$
C.	56·04	55·11	55·17	44·14
H	4·40	4·31	4·33	6·17

C. Böttinger acceptirte die Ansicht Oser's, die Eichenrindegerbsäure sei = Eichenroth + Zucker und fügte noch die Bemerkung hinzu, das in der Eichenrinde vorkommende Phlobaphen sei identisch mit Eichenroth, woraus der Schluss erfolgen würde, dass der Gerbstoff in der Eichenrinde in zweierlei Form, als Phlobaphen und Phlobaphenzucker, vorkomme. Letztere Verbindung wurde nicht dargestellt, sondern Böttinger wollte ihre Existenz, wie Oser, damit beweisen, dass er die Componenten derselben, jedoch nicht aus der Gerbsäure selbst, sondern aus einem weingeistigen Auszuge der Rinde zu gewinnen suchte. Er erschöpfte Eichenlohe (22 Kilo), welche zuerst mit Äther ausgezogen worden war, mit Weingeist. Der weingeistige Auszug lieferte nach dem Eindampfen und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser und Weingeist einen in diesen Lösungsmitteln nunmehr unlöslichen Rückstand, den Böttinger als Phlobaphen ansieht. Das Filtrat wurde zum Zwecke der Reinigung noch öfters eingedampft, mit Wasser aufgenommen und filtrirt, bis zuletzt eine klare Flüssigkeit vorhanden war, die nach Böttinger's Ansicht wesentlich nur Eichenrothzucker gelöst enthalten sollte. Er kochte nun diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt einen braunrothen Niederschlag, der bei der Analyse die Zusammensetzung des von mir hergestellten dritten Anhydrids $C_{34}H_{26}O_{15}$ besass, daher mit Oser's Eichenroth identisch ist und nach Entfernung der Schwefelsäure einen dicken, energisch reducirenden Syrup von süssem, zugleich widerlich bitterem Geschmacke und schwach saurer Reaction. In diesem Syrup zeigten sich nach einigen Monaten eine geringe Quantität von Krystallen, die sich bei der Analyse und durch die Bestimmung ihres Schmelzpunktes als Quarcit zu erkennen gaben und nach einem Jahre noch einmal Krystalle in geringer Menge, die stark reducirten und rechts drehten, daher von Böttinger als Glucose angesprochen werden. Es geht aus Böttinger's Angaben deutlich hervor, dass er aus

dem von ihm in Arbeit genommenen Material nur eine verschwindend geringe Menge von Glucose im Verhältniss zu den grossen Quantitäten des dargestellten Eichenroths gewinnen konnte und desswegen glaube ich nicht, dass in der Eichenrinde eine chemische Verbindung von Eichenroth und Glucose existent ist und überhaupt triftige Beweise vorliegen, um dem Worte Böttinger's[1] beistimmen zu können: „ich halte es für Sache der Übereinkunft, ob man die Eichenrindegerbsäure nach wie zuvor zu den Glucosiden zählen will". Obgleich ich Eichenrinde von verschiedenem Alter und Standorte verarbeitete, konnte ich niemals Glucose, immer nur Lävulin, Lävulose und Quercit auffinden und zwar in quantitativer Hinsicht in sehr untergeordnetem Verhältniss zum Gerbstoff.

Den von Böttinger als Phlobaphen beschriebenen und analysirten Körper bekommt man immer, wenn wässerige oder weingeistige Auszüge der Eichenrinde abgedampft werden. Vermöge seines gallertartigen Aussehens im feuchten Zustande, seiner korkartigen Beschaffenheit im trockenen, seiner totalen Unlöslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln halte ich ihn für einen zu den Pektinsubstanzen gehörenden Körper, der desshalb braunroth gefärbt ist, weil ihm Phlobaphen untrennbar anhaftet.

J. Löwe bereitete sich die Gerbsäure, gleich mir, mit Hilfe von Essigäther. Zu diesem Zwecke benützte er einen weingeistigen Auszug der Eichenrinde, destillirte den Weingeist ab, worauf sich nach dem Erkalten ein rothbrauner Niederschlag, hauptsächlich aus Phlobaphen bestehend, absetzte, der auf einem Filter gesammelt wurde. Das Filtrat schüttelte Löwe zuerst zur Entfernung von Gallussäure und Ellagsäure mit Äthyläther und hierauf zur Gewinnung der Gerbsäure mit Essigäther aus. Nach dem Abdestilliren des Essigäthers erhielt Löwe eine Gerbsäure, welche nach den von ihm ausgeführten Analysen sowohl Anhydrid als Essigsäure enthielt, wodurch meine oben angeführten Erfahrungen eine Bestätigung finden, nämlich, dass die Eichenrindegerbsäure in höherer Temperatur den Essigäther in Alkohol und Essigsäure zu spalten vermag und dann letztere einem Theil der Gerbsäure Wasser entzieht, um Anhydrid zu bilden. Löwe erhielt bei der

[1] Berl. Ber. 14, 2390.

Analyse der Gerbsäure, welche er durch Trocknen über Schwefelsäure vollständig von Wasser befreite, für den Kohlenstoff zu niedrige Zahlen im Vergleiche zu den von mir für die Gerbsäure berechneten, welches Verhältniss in diesem Falle nur der Gegenwart von Essigsäure zugeschrieben werden kann.

	Berechnet für Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$	Gefunden von Löwe im Mittel von acht Analysen
C	56 04	55·422
H.	4·40	4·631

Nachdem durch Trocknen der Gerbsäure bei 120° die Essigsäure entfernt war, erhielt Löwe bei der Verbrennung zu hohe Zahlen für den Kohlenstoff. Sowohl dieses Resultat als auch das von Löwe angegebene Factum, dass die Gerbsäure durch Bleiacetat als gelbbrauner Niederschlag gefällt wurde, können nur in der Anwesenheit von Anhydrid ihren Grund haben.

	Berechnet für Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$	Gefunden von Löwe im Mittel von 14 Analysen	Berechnet für Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$
C	56·04	56·835	57·46
H.	4·40	4·372	4·22

Den das Phlobaphen enthaltenden Niederschlag reinigte Löwe durch wiederholtes Auflösen in 90% Weingeist und Ausfällen mit Wasser. Die mit der bei 120—125° getrockneten Substanz ausgeführten Analysen zeigen einen viel höheren Kohlenstoffgehalt, als die von mir für das erste Anhydrid berechnete Formel verlangt.

	Berechnet für Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$	Gefunden von Löwe im Mittel von 5 Analysen
C	57·46	59·947
H.	4·22	4·267

Die Ursache der Differenz liegt allein darin, dass dem von Löwe dargestellten Phlobaphen das in der Eichenrinde vorhandene Terpenharz beigemengt war, welcher Fall dadurch ermöglicht ist, dass dem Harze und Phlobaphen die ganz gleichen Löslichkeitsverhältnisse insofern zukommen, indem sie beide in Weingeist gleich leicht löslich und in Wasser unlöslich sind, so

dass beide zusammen mit Wasser aus ihrer weingeistigen Lösung gefällt werden. Sie können nur durch Äthyläther oder Benzol von einander getrennt werden, in welchen Flüssigkeiten blos das Harz löslich ist. Ausser dem Terpenharze, das sich mir bei der Analyse aus 74·38% C und 10·34% H zusammengesetzt zeigte, findet sich in der Eichenrinde keine andere Substanz, die einen grösseren Kohlenstoffgehalt besitzt, als die Gerbsäure und das Phlobaphen.

Löwe behandelte sowohl seine Gerbsäure, als sein Phlobaphen entweder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Oxalsäure, oder auch mit destillirtem Wasser allein in zugeschmolzenen Röhren acht Tage lang bei einer Temperatur von 108—110°. Der Inhalt in allen Röhren bestand nach dem Erkalten aus einer rothgefärbten Flüssigkeit und einem braunrothen Niederschlag, welcher gesammelt und nach dem Auswaschen mit Wasser und Weingeist noch mit 90% Weingeist ausgekocht wurde. Diese Substanz, welche nach dem Trocknen ein leichtes rothbraunes Pulver vorstellt, ist desshalb bemerkenswerth und wichtig, weil sie nach Löwe's Angabe von einer Lösung der ätzenden Alkalien nur theilweise, nicht ohne Zersetzung aufgenommen wird, daher kein Hydroxyl mehr besitzen kann. Die Analysen von Löwe, die nur um 0·1—0·2% unter einander differiren, zeigen, dass die Substanz noch wasserärmer ist, als das mehrfach erwähnte dritte Anhydrid. Die gefundenen Zahlen stimmen mit den aus der Formel $C_{34}H_{26}O_{14}$ berechneten sehr gut überein.

	Berechnet für $C_{34}H_{24}O_{14}$	Gefunden von Löwe		
		im Mittel von drei Analysen	im Mittel von zwei Analysen	
		I	II	III
C	62·20	62·339	62·197	61·997
H.	3·66	4·154	4·015	4·056

I wurde erhalten durch Behandlung der Gerbsäure mit Schwefelsäure oder Oxalsäure, II durch Behandlung des Phlobaphens mit denselben Säuren und III durch Behandlung der Gerbsäure mit destillirtem Wasser allein.

Die Formel $C_{34}H_{24}O_{14}$ zeigt an, dass 2 Mol. Gerbsäure durch vorstehende Behandlung 4 Mol. Wasser oder 1 Mol. Phlobaphen 3 Mol. Wasser verloren haben.

$$2(C_{17}H_{16}O_9)-4H_2O=C_{34}H_{24}O_{14}$$
$$C_{34}H_{30}O_{17}-3H_2O=C_{34}H_{24}O_{14}$$

Ich nenne diese Substanz das vierte Anhydrid der Eichenrindegerbsäure, während Löwe dieselbe mit dem Namen Eichenroth belegte.

In folgender Übersicht sind die gefundenen und berechneten Werthe für die Gerbsäure und ihre Derivate verzeichnet. Ich glaube, es ist daraus leicht zu ersehen, dass die gefundenen Zahlen nur allein mit der Formel $C_{17}H_{16}O_9$ für die Gerbsäure vereinbar sind.

		Berechnet	Gefunden von mir	
Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$	C	56·04	56·31	56·06
	H	4·40	4·63	4·69
1. Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$ Phlobaphen	C	57·46	57·28	57·62
(Grabowski's Eichenroth)	H	4·22	4·64	4·33
2. Anhydrid $C_{34}H_{28}O_{16}$	C	58·96	58·76	
	H	4·04	4·20	

		Berechnet	Gefunden von Oser	Gefunden von Böttinger		Gefunden von mir
3. Anhydrid $C_{34}H_{26}O_{15}$	C	60·58	60·70	60·19	60·08	60·33
(Oser's Eichenroth)	H	3·86	4·03	4·22	3·94	4·03

		Berechnet	Gefunden von Löwe		
4. Anhydrid $C_{34}H_{24}O_{14}$	C	62·20	62·339	62·197	61·997
(Löwe's Eichenroth)	H	3·66	4·154	4·015	4·056

Ich bemerke hiezu ausdrücklich, dass die hier genannten Autoren die bestimmte Angabe machten, die von ihnen verwendete Gerbsäure gebe mit Fe_2Cl_6 einen schwarzblau gefärbten Niederschlag.

In meinen früheren Mittheilungen habe ich angeführt, dass man beim Erhitzen der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre ausser sehr grossen Quantitäten der verschiedenen Anhydride noch eine kleine Menge von Gallussäure, aber keine anderen Producte, namentlich keine phenolartigen Körper erhält.

Beim Behandeln der Gerbsäure mit Salzsäure unter erhöhtem Drucke konnte ferner die Bildung eines mit grüngesäumter Flamme brennenden Gases (wahrscheinlich Chlormethyl) beobachtet werden und endlich liefern, wie oben erwähnt, 2 Mol. Gerbsäure unter Abspaltung von 4 Mol. Wasser ein (das vierte) Anhydrid, in welchem keine freie Hydroxylgruppe mehr vorhanden ist.

Berücksichtigt man diese Thatsachen, so erscheint es am wahrscheinlichsten, dass als Grundsubstanz der Eichenrindegerbsäure ein Complex anzusehen ist, der aus 2 Mol. Gallussäure unter Verlust von 1 Mol. Wasser entstanden ist, den aber nicht ein gewöhnliches Anhydrid wie das Tannin oder die noch nicht dargestellte Verbindung[1] $\begin{matrix} C_6H_2(OH)_3CO \\ C_6H_2(OH)_3CO \end{matrix} \!\!>\! O$, auch kein sogenanntes Phenolanhydrid $\begin{matrix} C_6H_2(OH)_2 \\ C_6H_2(OH)_2 \end{matrix} \!\!>\! O \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ darstellt, sondern nach der Art der Ketonsäuren constituirt ist und Gallylgallussäure genannt werden kann. Diese Formel müsste also

$$C_6H_2(OH)_3COC_6H(OH)_3COOH$$

geschrieben werden.

In diesem Complexe $C_{14}H_{10}O_9$ wären dann drei Hydroxylwasserstoffe durch Methyl ersetzt und man hätte die Formel der Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$. Die gewöhnlichen Anhydride der Gallussäure sind in der Eichenrindegerbsäure sicher nicht vorhanden, da man daraus viel leichter und quantitativer Gallussäure zu gewinnen vermöchte, als es im vorliegenden Falle geschah. Auch die Formel

---

[1] Diese Verbindung würde übrigens kaum so stark sauer reagiren, wie es die Eichenrindegerbsäure thut.

$$\begin{matrix} C_6H_2(OH)_2 \diagdown & -COOH \\ & >O \\ C_6H_2(OH)_2 \diagup & -COOH \end{matrix}$$

ist nicht wohl möglich. Denn abgesehen davon, dass solche Phenolanhydride sich durch verdünnte Säuren, auch nicht bei erhöhtem Drucke, in die Componenten spalten lassen, sind darin nur sechs Hydroxyle frei enthalten. In Folge dieses letzteren Umstandes würden, da sich in der Eichenrindegerbsäure vier freie Hydroxyle im Ganzen nachweisen lassen, nur zwei Hydroxylgruppen verfügbar sein zur Bindung von C_3H_6, d. h. es könnten nur ein Methyl und ein Äthyl und nicht drei Methyle in der Gerbsäure enthalten sein. Die Existenz einer Äthoxyl- neben einer Methoxylgruppe in der Gerbsäure ist sehr unwahrscheinlich [1]. Diese lässt sich also am besten definiren als eine dreifach methylirte Gallylgallussäure.

In dem Berichte über meine frühere Untersuchung der Eichenrindegerbsäure erwähnte ich eines Öles, welches bei der trockenen Destillation des Gerbstoffes neben Brenzkatechin erhalten wurde. Ich beschrieb es als ein angenehm riechendes, in Ätzalkalien unlösliches Öl, das in weingeistiger Lösung durch Eisenchlorid nicht grün gefärbt wurde. Die geringe Quantität, welche mir nach der Reindarstellung des Öls übrig blieb, erlaubte mir nur die Ausführung einer Analyse und einer Dampfdichtebestimmung, welche Zahlen gaben, die mit denen aus der Formel des Veratrols berechneten annähernd stimmten. Wegen Mangels an Material war es mir nicht möglich, den vollständigen Beweis zu liefern, dass fragliches Öl identisch mit Veratrol sei. Aus diesem Grunde entschloss ich mich, mir das Öl noch einmal zur näheren Untersuchung darzustellen. Herr W. Eitner, Director der hiesigen Versuchsstation für Lederindustrie, hatte die Güte, mir zu genanntem Zwecke Eichenrinde in genügender Quantität zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm hiemit den besten Dank abstatte. Die Untersuchung der Gerbsäure dieser Eichenrinde nahm jedoch einen andern Verlauf als den gewünschten, indem eine Gerbsäure resultirte, welche durch Eisenchlorid grün gefärbt [2] wurde und bei der

---

[1] Vergl. Ferd. Tiemann und W. Will Berl. Ber. XIV, S. 961.

[2] Der weingeistige Auszug dieser Rinde wurde durch Fe_2Cl_6 graublau gefällt, er enthielt Gallussäure und keine Ellagsäure.

Analyse Zahlen lieferte, die der Formel $C_{20}H_{20}O_9$ entsprechen. Letztere zeigt bei dem gleichen Sauerstoffgehalte, wie er der zuerst besprochenen Gerbsäure zukommt, ein Plus von C_3H_4. Ohne hierauf an dieser Stelle näher einzugehen, will ich vorerst die Darstellung der neuen Gerbsäure, ihre Eigenschaften und ihre Derivate besprechen.

Da die neue Gerbsäure den Essigäther während des Abdestillirens ebenfalls in seine Componenten zu zerlegen im Stande ist, so wählte ich zur Darstellung als Lösungsmittel weingeisthaltigen Äther zum Ausschütteln, welcher jedoch nicht nur die Gerbsäure, sondern auch das Phlobaphen in geringer Menge aufnimmt. Die Darstellung der reinen Gerbsäure wurde auf folgende Weise ausgeführt.

Das gepulverte Rindenparenchym wurde mit 20% Weingeist erschöpft und dem filtrirten Auszuge so viel Äthyläther zugesetzt, dass über jenem nach dem Umschütteln eine mehrere Centimeter hohe Ätherschicht zu stehen kam. Letztere wurde abgehoben und der Äther abdestillirt. Diese Operation wurde dann so oft wiederholt, bis Benzol, mit einer Probe des Destillationsrückstandes geschüttelt, kein grünes Harz mehr aufnahm. Von jetzt an wurden die Rückstände der Destillation besonders aufbewahrt und die ersteren, welche neben Gerbstoff Harz in Weingeist gelöst enthalten, mit so viel Wasser verdünnt, dass hauptsächlich nur letzteres niederfiel, von welchem dann abfiltrirt wurde. Das noch im Filtrat gelöste Harz wurde durch Ausschütteln mit Benzol gänzlich entfernt und alle harzfreien Lösungen der Gerbsäure vereinigt, welche, um das in kleiner Menge vorhandene Phlobaphen auszuscheiden, mit gewässertem Weingeist verdünnt und so lange vorsichtig in kleinen Portionen mit Bleiessig versetzt wurden, bis eine abfiltrirte Probe mit dem letzteren einen gelben Niederschlag gab. Das Ganze wurde dann filtrirt und mit weingeisthaltigem Äther so lange ausgeschüttelt, als noch Gerbsäure von diesem gelöst wurde. Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand auf dem Wasserbade abgedampft und im Trockenkasten unter häufigem Umrühren die Gerbsäure bei 100—105° vollends ausgetrocknet. Die von der Gerbsäure befreite Flüssigkeit wurde zur Gewinnung des Phlobaphens und der übrigen Bestandtheile des Auszuges abgedampft.

Die so gewonnene Gerbsäure ist ebenfalls amorph, von röthlich weisser Farbe und zeigt dieselbe Löslichkeit in Wasser, Äther und Weingeist, wie die Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$; gibt, wie diese, in ihrer Lösung mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag, unterscheidet sich aber, wie schon oben erwähnt, von derselben dadurch, dass sie in verdünntem Weingeist gelöst auf Zusatz von wenig Eisenchlorid im ersten Momente bläulich grün, kurz darauf intensiv grün gefärbt erscheint. Fügt man eine Sodalösung hinzu, so geht die intensiv grüne Farbe in Blau und auf weiteren Zusatz desselben Reagens in Roth über. Anderseits bildet sich in der durch Eisenchlorid grün gefärbten Flüssigkeit in kurzer Zeit ein grüner Niederschlag, der sich auf ferneren Zusatz von Eisenchlorid wieder löst, wobei die Lösung etwas lichter wird, eine olivengrüne Farbe annimmt, kurz, sich ganz genau wie eine Lösung von Gallussäure gegen Eisenchlorid verhält. Die Gerbsäure fängt bei 124° an, Wasser zu verlieren, schmilzt bei 140° und wird unter Verlust von mehr Wasser wieder fest, wobei sie jetzt braunroth gefärbt erscheint und bei der Verbrennung Zahlen gibt, welche mit denjenigen übereinstimmen, die das aus der Rinde gewonnene Phlobaphen liefert. Überhaupt lassen sich aus der Gerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ die gleiche Anzahl von Anhydriden mit denselben Eigenschaften auf ähnliche Weise darstellen, wie aus der Säure $C_{17}H_{16}O_9$, so dass ich in dieser Hinsicht auf meine frühere Untersuchung verweisen kann. Nur über die Bereitung des zweiten und vierten Anhydrids habe ich Folgendes zu ergänzen. Ersteres wurde hergestellt, indem man das erste Anhydrid (Phlobaphen) mit im Verhältniss von 1:12 verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade kochte, den nach dem Erkalten abgeschiedenen braunrothen Niederschlag sammelte, hinreichend auswusch und hierauf mit 90% Weingeist in der Kälte behandelte, welcher das zweite Anhydrid auflöst und das etwa vorhandene vierte Anhydrid ungelöst zurücklässt. Zur Darstellung des vierten Anhydrids löste ich entweder Gerbsäure allein, oder Phlobaphen, oder auch ein Gemisch von beiden in 20% Weingeist und erhitzte die filtrirte Lösung nach Zusatz von so viel verdünnter Schwefelsäure, dass im Ganzen etwa 25% SO_4H_2 in der Lösung enthalten waren, in einer zugeschmolzenen Röhre bei 130—140° vier Stunden lang. Nach dem Erkalten bestand der Röhreninhalt jedesmal aus einer wasser-

klaren Flüssigkeit und aus einem braunen Niederschlag, indem aller Gerbstoff in das vierte Anhydrid verwandelt worden war. Nachdem der auf einem Filter gesammelte und ausgewaschene Niederschlag getrocknet wurde, löste er sich weder in Weingeist, selbst nicht in kochendem, noch in Ätzalkalien; daher kann kein Hydroxyl mehr in dieser Substanz vorhanden sein.

In folgender Übersicht sind die Belege der Analysen von der Gerbsäure und ihrer vier Anhydriden aufgezeichnet. Man ersieht daraus, dass sich die gefundenen Zahlen denjenigen der Formel $C_{20}H_{20}O_9$ viel besser anpassen, als den aus der Formel $C_{20}H_{22}O_9$ berechneten, mit welchen namentlich die gefundenen Zahlen für Wasserstoff differiren.

Gerbsäure:

I. 0·2543 Grm. lieferten 0·5521 Grm. CO_2 und 0·1159 Grm. H_2O.
II. 0·2330 0·5028 0·1034
III. 0·3006 0·6565 0·1365

Die Substanz wurde jedesmal bei 100—105° getrocknet.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_9$	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{20}O_9$
		I	II	III	
C	59·11	59·21	59·10	59·56	59·40
H..	5·42	5·06	4·95	4·96	4·96

Erstes Anhydrid (Phlobaphen):

I. 0·2442 Grm. lieferten 0·5440 Grm. CO_2 und 0·1101 Grm. H_2O.
II. 0·2626 0·5842 0·1190
III. 0·2780 „ 0·6170 „ „ 0·1255 „

I. Aus der Rinde bereitetes Phlobaphen, bei 120—125° getrocknet.
II. Ebenfalls so gewonnen und getrocknet.
III. Aus bei 139—140° getrockneter Gerbsäure.

	Berechnet für $C_{40}H_{42}O_{17}$	Gefunden			Berechnet für $C_{40}H_{38}O_{17}$
		I	II	III	
C...	60·46	60·75	60·66	60·53	60·76
H...	5·28	5·00	5·03	5·01	4·80

Zweites Anhydrid:

I. 0·2191 Grm. lieferten 0·4972 Grm. CO_2 und 0·0950 Grm. H_2O.
II· 0·2340 0·5326 0·0975

Die nach der oben erwähnten Vorschrift bereitete Substanz wurde bei 125° ungefähr getrocknet.

	Berechnet für $C_{40}H_{40}O_{16}$	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{40}H_{36}O_{16}$
C.	61·86	61·96	62·07	62·18
H.	5·15	4·81	4·63	4·66

Drittes Anhydrid:

I. 0·1715 Grm. lieferten 0·3993 Grm. CO_2 und 0·0723 Grm. H_2O.
II. 0·2366 0·5530 0·1014

Die Substanz wurde in beiden Fällen durch Kochen von anhydridfreier Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt und bei 125—130° getrocknet.

	Berechnet für $C_{40}H_{38}O_{15}$	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{40}H_{34}O_{15}$
C	63·32	63·49	63·74	63·66
H.	5·02	4·62	4·76	4·50

Viertes Anhydrid:

I. 0·2103 Grm. lieferten 0·5006 Grm. CO_2 und 0·0804 Grm. H_2O.
II. 0·2365 0·5653 0·0928

Die Substanz, nach der oben mitgetheilten Vorschrift bereitet, wurde bei 125—130° getrocknet.

	Berechnet für $C_{40}H_{36}O_{14}$	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{40}H_{32}O_{14}$
C.	64·86	64·92	65·19	65·22
H.	4·86	4·25	4·36	4·34

10 Grm. Gerbsäure wurden mit Salzsäure von 1·10 spec. Gew. in einer zugeschmolzenen Röhre bei 130° fünf Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten bemerkte man beim Aufblasen der Rohrspitze einen geringen Druck und das ausströmende Gas brannte mit grün gesäumter Flamme. Der Druck und die Menge des ausströmenden Gases waren in diesem Falle relativ geringer, als bei der gleichen Behandlung der Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$. Als hierauf das erste Anhydrid mit Salzsäure von der gleichen Concentration, wie im vorhergehenden Versuche, im Rohre erhitzt wurde, so zeigte sich negativer Druck beim Aufblasen, so dass die Röhre durch Abbrechen der Spitze geöffnet werden musste. Ich schliesse aus diesen zwei Versuchen, dass die Gerbsäure eine oder mehrere Alkyloxylgruppen enthält und dass bei der gleichen Behandlung des Anhydrids kein Alkylchlorid gebildet wird. Letzteres steht im Einklange mit einer Beobachtung, die ich schon in meiner früheren Untersuchung in dieser Hinsicht machte.

Es wurden ferner 90 Grm. Gerbsäure, je 10 Grm. in einer Röhre, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) unter Druck bei 130—140° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhren wurde der Inhalt, bestehend aus einer rothgefärbten Flüssigkeit und einer grossen Menge ungelöster Anhydride, filtrirt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Die rothgefärbte Ätherlösung hinterliess einen Rückstand, in welchem neben amorphem Anhydrid Krystalle zu erkennen waren, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ziemlich farblos erhalten wurden, aber in sehr geringer Quantität, die zu einer Analyse nicht hinreichte. Ich kann von diesen Krystallen nur so viel mittheilen, dass ihre wässrige Lösung durch Eisenchlorid schwarzblau gefällt wurde, überhaupt sich gegen dieses Reagens genau so verhielt, wie eine Gallussäurelösung.[1]

Bei der trockenen Destillation des Phlobaphens, $1\frac{1}{2}$ Kilo, wurden ungefähr 4 Grm. reines Brenzkatechin, 800 Grm. Kohle und 2·5 CC. eines in Kaliumhydratlösung unlöslichen Öls gewonnen, welches einen an ein Terpen erinnernden, unangenehmen Geruch hatte und 72·46% C, 7·11% H enthielt. Diese Zahlen

---

[1] Ich will hier speciell auf die Verschiedenheit aufmerksam machen, in der Wirkung concentrirterer Schwefelsäure in alkoholischer Lösung (vide pag. 152—153) und verdünnterer in wässriger Lösung.

zeigen an, dass hier kein Phenoläther vorliegt. Als das Öl mit übermangansaurem Kali im Wasserbade oxydirt wurde, erhielt man ein Product vom Ansehen eines amorphen Harzes. In Folge dieses Resultates bin ich überzeugt, dass das Öl mit dem Gerbstoff durchaus nicht im Zusammenhange steht, sondern vom Terpenharz herkommt, welches dem der trockenen Destillation unterworfenen Phlobaphen beigemengt war.

Kaliumhydrat färbt eine gelb gefärbte Lösung von Gerbsäure in sehr verdünntem Weingeist bei gewöhnlicher Temperatur allmälig roth bis dunkelroth, wahrscheinlich in Folge von Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, denn die Färbung geht von der Oberfläche der Lösung aus. Kocht man eine wässerige Gerbsäurelösung in Kaliumhydrat anhaltend, so entsteht nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein rother Niederschlag von Anhydrid und die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt an Äther keine Spur einer krystallisirten Substanz ab.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass beide der untersuchten Gerbsäuren gleiche Eigenschaften besitzen bis auf die Reaction mit Eisenchlorid. Die nämliche Anzahl von Sauerstoffatomen in beiden Formeln deutet darauf hin, dass der Gerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ ebenfalls die durch Vereinigung zweier Gallussäuremoleküle entstehende Verbindung $C_{14}H_{10}O_9$, Gallylgallussäure, die, wie oben erwähnt, sieben Hydroxyle enthält, zu Grunde liegt. Die Zahl und das relative Verhältniss der übrigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome lassen schliessen, dass sie Alkylgruppen angehören, welche zum Theil den Wasserstoff der Hydroxyle, zum Theil vielleicht auch Wasserstoff in einem der vorhandenen Benzolkerne substituiren. Ja, wenn die Formel $C_{20}H_{20}O_9$ als feststehend angenommen wird — woran nach den bei den Analysen gefundenen Zahlen kein Zweifel übrig bleiben kann — so muss sich unter den substituirenden Gruppen ein Rest C_nH_{2n} befinden.

Die Frage, welche Kohlenwasserstoffreste zur Substituirung dienen, welche Stellung jedem derselben zukommt, lässt sich zur Zeit nicht beantworten, zumal beide Gerbsäuren, wie oben erwähnt, der trockenen Destillation unterworfen — wenigstens bei den Bedingungen, die im Laboratorium gegeben sind — unter Entwicklung von uncondensirbaren Gasen (bis auf die Bildung von wenig Brenzkatechin) gänzlich verkohlen.

Trotzdem drängt sich die Frage vor, ob nicht die aus dem Holz-Öle und Theer gewonnenen Phenole und Phenoläther ihre Existenz den Gerbsäuren verdanken, welche in den bei der Holzessigfabrikation der trockenen Destillation unterworfenen Holzarten enthalten sind. Es wäre möglich, dass bei dieser Destillation Verhältnisse obwalten, bei denen die Phenole und Phenoläther, welche in den, wahrscheinlich auf mannigfaltige Weise substituirt vorkommenden Gallylgallussäuren präexistiren, wenn auch nur zum Theil, conservirt blieben. Unter dieser Voraussetzung könnte man sich z. B. die aus dem Holztheer abgeschiedenen Propylgallussäureäther von der Gerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ herstammend denken, wenn letzterer etwa eine der folgenden Constitutionsformeln zukommen würde:

$C_6H(C_3H_7)\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\rangle C_2H_4$	$C_6H(C_3H_7)\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\rangle CH_2$
OH	$O.CH_3$
CO	CO
$C_6H \quad OCH_3$	$C_6H \quad O.CH_3$
$(OH)_2$	$(OH)_2$
$COOH$	$COOH$

Über die Abstammung der Eichenrinden, aus denen die besprochenen zwei Gerbsäuren dargestellt wurden, bin ich nicht im Stande, Authentisches anzugeben.